

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-011311

(43)Date of publication of application : 16.01.2001

(51)Int.Cl.

C08L 79/06  
 C08G 73/22  
 C08J 5/18  
 C08K 5/18  
 D01F 6/74  
 D06M 13/335  
 // D06M101:16

(21)Application number : 11-184715

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 30.06.1999

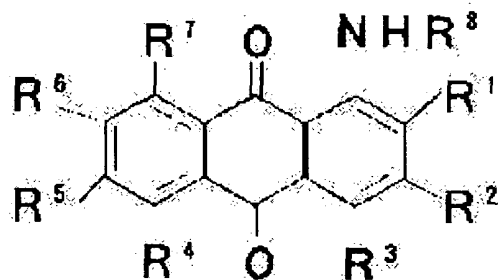
(72)Inventor : ABE YUKIHIRO  
 KODAMA TETSUO  
 KUBOTA FUYUHIKO

## (54) LIGHT-RESISTANT POLYBENZAZOL COMPOSITION, ITS FIBER AND FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a light-resistant polybenzazol composition exhibiting little lowering of strength after the exposure to sunlight even in a damaged state, resistant to oxidative deterioration and capable of forming a fiber having high heat-resistance and strength by including an anthraquinone compound having a specific structure in polybenzazol.

SOLUTION: The objective composition is produced by including (A) one or more kinds of anthraquinone compounds of formula (R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>4</sup> to R<sup>7</sup> are each H, amino, hydroxyl, allyloxy or a halogen; R<sup>3</sup> is H, amino, hydroxyl or the like; R<sup>8</sup> is H, a 1-8C alkyl, allyl or the like) into (B) a polybenzazol. The content of the component A is preferably 0.01-15 wt.% based on the polybenzazol dope of the component B. The composition can be produced by reducing the component A in an alcohol with sodium borohydride or in an alkaline aqueous solution with hydrosulfite, adding to the component B and subjecting to oxidative color-development.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
 examiner's decision of rejection or application converted  
 registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
 rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of  
 rejection]

[Date of extinction of right]



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-11311

(P2001-11311A)

(43)公開日 平成13年1月16日(2001.1.16)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 8 L 79/06		C 0 8 L 79/06	4 F 0 7 1
C 0 8 G 73/22		C 0 8 G 73/22	4 J 0 0 2
C 0 8 J 5/18	C E Z	C 0 8 J 5/18	C E Z 4 J 0 4 3
C 0 8 K 5/18		C 0 8 K 5/18	4 L 0 3 3
D 0 1 F 6/74		D 0 1 F 6/74	Z 4 L 0 3 5

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-184715

(22)出願日 平成11年6月30日(1999.6.30)

(71)出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72)発明者 阿部 幸浩

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72)発明者 児玉 哲夫

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72)発明者 久保田 冬彦

福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株式会社つるが工場内

最終頁に続く

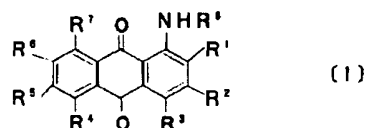
(54)【発明の名称】 耐光性ポリベンザゾール組成物、その繊維およびフィルム

(57)【要約】

【課題】太陽光暴露時の酸化劣化の少ないポリベンザゾールを得ること。

【解決手段】ポリベンザゾールに、下記構造式〔1〕で示されるアントラキノン化合物が1種類以上含有されていることを特徴とする耐光性ポリベンザゾール組成物、その繊維およびフィルム。

【化1】

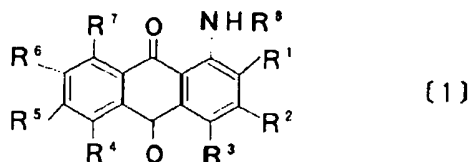


(ただし、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4 \sim R^7$ はそれぞれ独立に、水素原子、アミノ基、ヒドロキシル基、アリルオキシ基、ハロゲン原子を表す。 $R^3$ は水素原子、アミノ基、置換アミノ基、ヒドロキシル基、アリルオキシ基、ハロゲン原子、アミノフェニル基を表す。 $R^8$ は水素原子、炭素数1～8のアルキル基、アリル基、置換アリル基を表す。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリベンザゾールに、下記構造式〔1〕で示されるアントラキノン化合物が1種類以上含有されていることを特徴とする耐光性ポリベンザゾール組成物。

## 【化1】



(ただし、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>～R<sup>7</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、アミノ基、ヒドロキシル基、アリルオキシ基、ハロゲン原子を表す。R<sup>3</sup>は水素原子、アミノ基、置換アミノ基、ヒドロキシル基、アリルオキシ基、ハロゲン原子、アミノフェニル基を表す。R<sup>8</sup>は水素原子、炭素数1～8のアルキル基、アリル基、置換アリル基を表す。)

【請求項2】構造式〔1〕で示されるアントラキノン化合物の含有量がポリベンザゾールドープに対して0.01～15重量%である請求項1記載の耐光性ポリベンザゾール組成物。

【請求項3】構造式〔1〕で示されるアントラキノン化合物をアルコール中で水素化ホウ素ナトリウムまたはアルカリ水溶液中でハイドロサルファイトを用いて還元し、ポリベンザゾールに付与した後、酸化発色させることを特徴とする請求項1記載の耐光性ポリベンザゾール組成物。

【請求項4】請求項1記載のポリベンザゾール組成物を成形して得られる耐光性ポリベンザゾール繊維。

【請求項5】請求項1記載のポリベンザゾール組成物を成形して得られる耐光性ポリベンザゾールフィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリベンザゾールに対して優れた耐光性を与える耐光剤をポリベンザゾールに含有させてなる耐光性ポリベンザゾール組成物、該ポリベンザゾール組成物を成形して得られる繊維およびフィルムに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】最近、高耐熱、高強力繊維としてポリベンゾオキサゾール(PBO)、ポリベンズイミダゾール(PBI)またはポリベンゾチアゾール(PBT)のポリマー(以下、ポリベンザゾールと呼ぶ)からなる繊維が知られている。

【0003】通常、物理的なダメージを受けていない繊維は太陽光に暴露されても重大な引っ張り強度等の低下は生じないが、物理的なダメージを受けたポリベンザゾール繊維は、酸素または太陽光に暴露されると、その引っ張り強度が低下する傾向がある。物理的なダメージに

は、例えば製織、製編工程などにおける繊維の折れ曲がりまたは剪断力を受けた場合に生じるキンクバンドと呼ばれるものがある。キンクバンドは、顕微鏡下200倍の倍率で黒い縞として観察することができる。繊維を製織、製編工程を経て各種の製品に加工する場合において、ダメージを避けることは非常に困難である。また、フィルムについても同様のことが言える。物理的なダメージを受けたポリベンザゾールフィルムは、酸素または太陽光に暴露されるとその引っ張り強度が低下する傾向がある。

## 【0004】

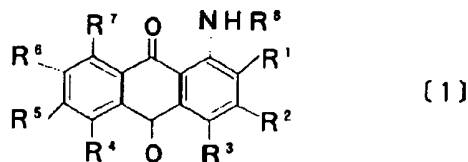
【発明が解決しようとする課題】そこで、ダメージを受けた場合でも太陽光暴露による強力低下が小さいポリベンザゾール繊維およびフィルムが望まれている。本発明はこの強力低下が小さいポリベンザゾールを得るため、太陽光暴露時の酸化劣化の少ないポリベンザゾールを得ることを課題とするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意研究した結果、遂に本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、①ポリベンザゾールに、下記構造式〔1〕で示されるアントラキノン化合物の1種類以上含有されていることを特徴とするポリベンザゾール組成物、②構造式〔1〕で示されるアントラキノン化合物の含有量がポリベンザゾールドープに対して0.01～15重量%である前記①記載のポリベンザゾール組成物、③構造式〔1〕で示されるアントラキノン化合物をアルコール中で水素化ホウ素ナトリウムまたはアルカリ水溶液中でハイドロサルファイトを用いて還元し、ポリベンザゾールに付与した後、酸化発色させることを特徴とするポリベンザゾール組成物、④前記①記載のポリベンザゾール組成物を成形して得られるポリベンザゾール繊維、⑤前記①記載のポリベンザゾール組成物を成形して得られるポリベンザゾールフィルムである。

## 【0006】

## 【化2】



(ただし、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>～R<sup>7</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、アミノ基、ヒドロキシル基、アリルオキシ基、ハロゲン原子を表す。R<sup>3</sup>は水素原子、アミノ基、置換アミノ基、ヒドロキシル基、アリルオキシ基、ハロゲン原子、アミノフェニル基を表す。R<sup>8</sup>は水素原子、炭素数1～8のアルキル基、アリル基、置換アリル基を表す。)

【0007】本発明におけるポリベンザゾールとは、ポ

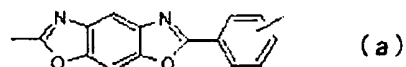
リベンゾオキサゾール (PBO)、ポリベンゾチアゾール (PBT) またはポリベンゾイミダゾール (PBI) から選ばれる一種以上のポリマーをいう。本発明においては、PBOは芳香族基に結合されたオキサゾール環を含むポリマーをいい、その芳香族基は必ずしもベンゼン環である必要はない。さらにPBOは、ポリ(フェニレンベンゾビスオキサゾール)や芳香族基に結合された複数のオキサゾール環の単位からなるポリマーが広く含まれる。同様の考え方は、PBTやPBIにも適用される。また、PBO、PBT及び、またはPBIの混合物、PBO、PBT及びPBIのブロックもしくはランダムコポリマー等のような二つまたはそれ以上のポリベンゾゾールポリマーの混合物、コポリマー、ブロックポリマーも含まれる。好ましくは、ポリベンゾゾールは、

ライオトロピック液晶ポリマーであり(鉱酸中、特定濃度で液晶を形成する)、本発明においてはポリベンゾオキサゾールが好ましい。

【0008】PBZポリマーに含まれる構造単位としては、好ましくはライオトロピック液晶ポリマーから選択される。モノマー単位は構造式(a)~(k)に記載されているモノマー単位から成る。

【0009】

【化3】



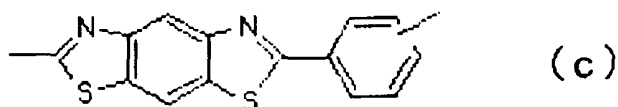
【0010】

【化4】



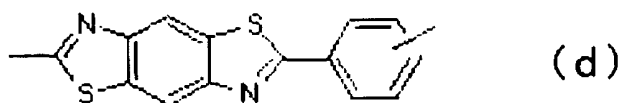
【0011】

【化5】



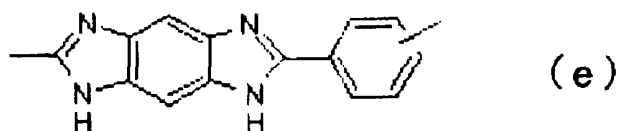
【0012】

【化6】



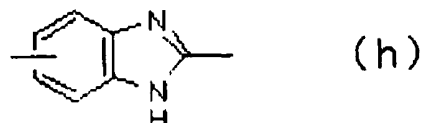
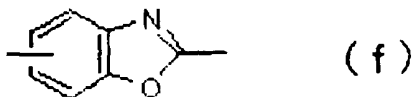
【0013】

【化7】



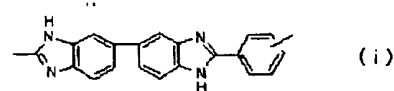
【0014】

【化8】



【0017】

【化11】



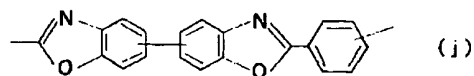
【0015】

【化9】



【0018】

【化12】

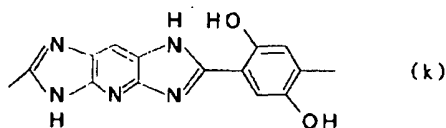


【0016】

【化10】

【0019】

## 【化13】



【0020】本発明において、ポリベンザゾールポリマーの溶液（ポリマードープという）は、ポリマーを酸溶媒中で重合することにより容易に調製することができる。溶媒として好ましくは鉱酸であり、例えば硫酸、メタンスルホン酸、またはポリリン酸があるが、最も好ましくはポリリン酸である。ドープ中のポリマー濃度は、1～30%、好ましくは5～20%である。

【0021】本発明において、好適なポリマーまたはコポリマーとドープは公知の方法で合成される。例えばWolfららの米国特許第4,533,693号明細書（1985,8,6）、Sybertららの米国特許第4,772,678号明細書（1988,9,22）、Harrisの米国特許第4,847,350号明細書（1989,7,11）またはGregoryららの米国特許第5,089,591号明細書（1992,2,18）に記載されている。要約すると、好適なモノマーは非酸化性で脱水性の酸溶液中、非酸化性雰囲気中で高速撹拌及び高剪断条件のもと約120℃から230℃までの段階的または一定昇温速度で温度を上げることで反応させられる。

【0022】次に本発明において配合される構造式[1]で示されるアントラキノン化合物（以下耐候剤ともいう）の具体例としては、1-アミノアントラキノン、2-アミノアントラキノン、1,4-ジアミノアントラキノン、1,2-ジアミノアントラキノン、1,5-ジアミノアントラキノン、1,6-ジアミノアントラキノン、1,7-ジアミノアントラキノン、1,8-ジアミノアントラキノン、2,3-ジアミノアントラキノン、1,3-ジアミノアントラキノン、2,6-ジアミノアントラキノン、2,7-ジアミノアントラキノン、1-アミノ-2-フェノキシアントラキノン、1,4-ジアミノ-2,3-ジフェノキシアントラキノン、1,8-ジヒドロキシ-4,5-ジアミノアントラキノン、1-アミノ-2-フェニルオキシキシ-4-ヒドロキシアントラキノン、1-ヒドロキシ-2-フェノキシ-4-アミノアントラキノン、1-ヒドロキシ-3-ベンジロキシ-4-アミノアントラキノン、1-ヒドロキシ-3-メトキシ-4-アミノアントラキノン、1,8-ジアミノ-2,7-ジフェノキシアントラキノン、1,5-ジアミノ-2,6-ジフェノキシアントラキノン、1,4-ジアミノ-2,3-ジトリロキシアントラキノン、1,4-ジアミノ-ジ-p-クメニルオキシアントラキノン、1-ヒドロキシ-3-トリロキシ-4-アミノアントラキノン、1-ヒドロキシ-3-(1-ナフトキシ)-4-アミノアントラキノン、1-ヒドロキシ-3-(2-ナフトキシ)-4-アミノアントラキノン、1-アミノ-4-ヒドロキシアントラキノン、1-アミ

ノ-2-メチルアントラキノン、1,4-ビス(イソプロピルアミノ)アントラキノン、1,4-ビス(n-ブチルアミノ)アントラキノン、1,4-ビス(メチルアミノ)アントラキノン、1-ヒドロキシ-4-(p-トリルイジノ)アントラキノン、1,4-ジアミノ-2,3-ジクロロアントラキノン、1-アミノ-2-ブromo-4-ヒドロキシアントラキノン、1,4-ビス(p-トリルイジノ)アントラキノン、1,4-ジアミノ-2,3-ジヒドロキシアントラキノン等が挙げられる。また、これらの化合物の1つまたは2つ以上の化合物との併用もあり得る。添加量はポリベンザゾールに対して0.01重量%～20重量%、好ましくは0.1重量%～15重量%である。

【0023】前記構造式[1]で表されるアントラキノン化合物の還元方法としてはメタノール、エタノール、プロパノール等のアルコールを溶媒とし、アントラキノン化合物と等量以上の水素化ホウ素ナトリウムを用いて室温から溶媒の沸点の間で反応させる方法、水酸化ナトリウム等の塩基性水溶液を溶媒としてハイドロサルファイトを用いて、室温から溶媒の沸点の間で反応させる方法等を採用することができる。還元後、この溶液にポリベンザゾール繊維、フィルム成型物を浸け、アントラキノン化合物の還元体を付与、水洗後、過酸化水素水や空気酸化等により酸化し、発色させる。勿論本発明技術内容はこれらに限定されるものではない。

【0024】次に、前記本発明繊維を製造する方法としては、通常の方法を採用することができ、例えば、ドープを紡糸口金から押し出し、空間で引き伸ばしてフィラメントに形成される。好適な製造法は先に述べた参考文献や米国特許第5,034,250号明細書に記載されている方法を採用することができる。紡糸口金を出たドープは紡糸口金と洗浄バス間の空間に入る。この空間は一般にエアギャップと呼ばれているが、空気である必要はない。この空間は、溶媒を除去したり、ドープと反応しない溶媒で満たされている必要があり、例えば空気、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素等が挙げられる。

【0025】紡糸後のフィラメントは、過度の延伸を避けるために洗浄され溶媒の一部が除去される。そして、更に洗浄され、適宜水酸化ナトリウム等のアルカリで中和され、ほとんどの溶媒は除去される。ここでいう洗浄とは、繊維またはフィラメントをポリベンザゾールポリマーを溶解している酸溶媒に対し相溶性であり、ポリベンザゾールポリマーに対して溶媒とならない液体に接触させ、ドープから酸溶媒を除去することである。好適な洗浄液体としては、水や水と酸溶媒との混合物等がある。フィラメントは、好ましくは残留濃度が8000ppm以下、更に好ましくは5000ppm以下に洗浄される。その後、フィラメントは、乾燥、熱処理、巻き取り等が必要に応じて行われる。ポリベンザゾール繊維はロープ、ケーブル、繊維強化複合材料または耐切削衣料

等に応用可能である。

【0026】また本発明フィルムを製造する方法としては、典型的には米国特許第4,487,735号明細書等に記載されているように粘稠なドーブを回転ドラム上に押し出すことにより一軸配向フィルムができる。これをチューブとして押し出し、マンドレル上で吹き込みまたは押し込むことにより二軸配向させる。次いで水中に浸して凝固させることにより、フィルムを形成させることができる。そして、更に洗浄することにより溶媒を除去することができる。

【0027】

【発明の実施の形態】本発明組成物を得る方法として、つまり前記耐光剤をポリベンザゾールに含有させる方法としては特に限定されず、ポリベンザゾールの重合段階、ドーブの洗浄段階、乾燥工程前、または後加工段階で含有させることができる。ポリベンザゾールの重合段階での耐光剤の付与の方法としては、原料を仕込む際に同時に耐光剤を仕込む方法、段階的または一定昇温速度で温度を上げて反応させている任意の時点で耐光剤を添加する方法、また、重合反応終了時に耐光剤を添加する方法が好ましい。

【0028】ポリベンザゾールのドーブの洗浄段階または乾燥工程前での耐光剤の付与の方法としては、水または有機溶媒に耐光剤を溶解し、または耐光剤の還元体を含むアルカリ水溶液にドーブ、フィラメントまたはフィルムを浸漬する方法等を採用することができる。なお剛直な構造となった後加工段階での付与の方法としては、水に不溶の耐光剤を有機溶媒に溶解し、マルチフィラメント、ステープル、ファブリック等を浸漬し、後に水洗浄して溶媒だけを除き、表面及びダメージを受けて形成したキンクバンド内部に耐光剤を析出させる方法、アルカリ溶液に溶解する耐光剤をアルカリ水溶液に溶解し、マルチフィラメント、ステープル、ファブリック、フィルムを浸漬し、後に水もしくは弱酸（例えば酢酸）で洗浄し、キンクバンド内部及び表面に耐光剤を析出させる方法、耐光剤を還元しアルカリ水溶液に溶解し、マルチフィラメント、ステープル、ファブリック、フィルムを浸漬し、後に水もしくは弱酸（例えば酢酸）で洗浄し、キンクバンド内部及び表面に耐光剤を析出させる方法等を採用することができる。耐光剤を賦与する場合の浸漬時間は0.1秒以上、好ましくは1秒以上であれば何秒でも充分量の耐光剤を賦与することが出来る。また、2種類以上の耐光剤の同時添加も可能である。

【0029】水洗後、100℃以上、通常300℃以下で乾燥することにより耐光剤を固定する。熱処理後の引っ張り強度保持率は、耐光剤を付与していないポリベンザゾール成型体に対して80%以上を有し、熱処理によるポリマーへの悪影響は少ない。

【0030】繊維内部においての耐光剤化合物の化学的な存在状態や作用については明確にはわかっていない。

着色による遮光性と、長い共役系をもち、酸化還元電位の小さい耐光剤の電子供与性あるいはラジカル捕捉性、あるいはポリマーとの反応、配位による安定化と推定されるが、本発明はこの考察に拘束されるものではない。

【0031】

【実施例】以下に実施例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はもとより下記の実施例によって制限を受けるものではなく、前後記の主旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技範囲に含まれる。なお実施例における各特性値は、以下の方法によって測定した。

1) 繊維の耐光性の評価：光暴露の前後での繊維の強度保持率を測定することで評価した。光暴露試験はアトラス社製水冷キセノンアーク式ウェザーメーター（型式Ci35A）を用いた。金属フレームに繊維を巻き付けて装置にセットし、内側フィルターガラスに石英、外側フィルターガラスにポロシケート、タイプSを使用し、放射照度 $0.35\text{W/m}^2$ （at 340nm）、ブラックパネル温度 $83\pm 3^\circ\text{C}$ 、試験槽内温度 $50\pm 5\%$ の条件下にて100時間連続運転を行った。強度保持率は、光暴露前後の繊維強度をJIS#L1013に準じてテンシロン試験機（A&D社製、型式RTM250）にて測定し、暴露試験後の繊維強度値を暴露試験前の未耐光剤処理の繊維強度値で除して求めた。

2) フィルムの耐光性の評価：フィルム状ポリベンザゾールに対してキセノン光照射を行った後、顕微ATR法により表面の赤外吸収スペクトルを測定した。キセノン光照射前後に共通の $1620\text{cm}^{-1}$ の吸収強度でキセノン光照射後に新たに現れる $1680\text{cm}^{-1}$ の吸収強度を規格化した。

【0032】実施例1

30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が $25\text{dL/g}$ のポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール12重量%と五酸化リン含有率88%のポリ燐酸から成る紡糸ドーブを、紡糸温度150℃で孔径160ミクロン、孔数340のノズルからフィラメントを適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に押し出した。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置し、エアギャップ長は30cmとした。次いで、60℃の空气中にフィラメントを紡出した。テークアップ速度を200m/分とし、紡糸延伸倍率を30とし、フィラメント径が11.5ミクロン、1.5デニールの繊維を得た。なおポリベンザゾール繊維中の残留リン酸濃度が5000ppm以下になるまで水洗した。得られた繊維を1-アミノアントラキノン3gをメタノール30mL中で水素化ホウ素ナトリウム2.1gを用いて50℃で攪拌して還元して得られた浴中に1分間浸し、希酢酸および水で洗浄後、200℃で1分間乾燥した。このよう

にして得られた糸の光暴露試験を行った結果を表1に示す。

#### 【0033】実施例2

実施例1において1-アミノアントラキノンの代わりに1, 4-ジアミノアントラキノン3. 2gを用いた他は同様にして、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール繊維を得た。光暴露試験を行った結果を表1に示す。

#### 【0034】実施例3

実施例1において1-アミノアントラキノンの代わりに1-アミノ-4-ヒドロキシアントラキノン3. 2を用いた他は同様にして、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール繊維を得た。光暴露試験を行った結果を表1に示す。

#### 【0035】実施例4

実施例1において1-アミノアントラキノンの代わりに1, 4-ビス(n-ブチルアミノ)アントラキノン4. 7gを用いた他は同様にして、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール繊維を得た。光暴露試験を行った結果を表1に示す。

#### 【0036】実施例5

実施例1において1-アミノアントラキノンの代わりに1, 4-ジアミノ-2, 3-ジフェニルオキシアントラキノン5. 7gを用いた他は同様にしてポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール繊維を得た。光暴露試験を行った結果を表1に示す。

#### 【0037】実施例6

実施例1において1-アミノアントラキノンの代わりに1-アミノ-2-フェニルオキシ-4-ヒドロキシアントラキノン4. 4gを用いた他は同様にして、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール繊維を得た。光暴露試験を行った結果を表1に示す。

#### 【0038】実施例7

実施例1において1-アミノアントラキノンの代わりに1-アミノ-2-ブromo-4-ヒドロキシアントラキノン4. 3gを用いた他は同様にして、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール繊維を得た。光暴露試験を行った結果を表1に示す。

#### 【0039】実施例8

実施例6において水素化ホウ素ナトリウムおよびメタノールの代わりにハイドロサルファイト11. 7g、5%水酸化ナトリウム水溶液30mlを用いた他は同様にしてポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール繊維を得た。光暴露試験を行った結果を表1に示す。

#### 【0040】実施例9

実施例8において1-アミノ-2-フェニルオキシ-4-ヒドロキシアントラキノンの代わりに1, 4-ジアミノ-2, 3-ジフェニルオキシアントラキノン5. 7gを用いた他は同様にしてポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール繊維を得た。光暴露試験を行った結果を表1に示した。

#### 【0041】実施例10

実施例8において1-アミノ-2-フェニルオキシ-4-ヒドロキシアントラキノンの代わりに1-アミノ-2-ブromo-4-ヒドロキシアントラキノン4. 3gを用いた他は同様にしてポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール繊維を得た。光暴露試験を行った結果を表1に示す。

#### 【0042】実施例11

実施例8において1-アミノ-2-フェニルオキシ-4-ヒドロキシアントラキノンの代わりに1, 4-ジアミノ-2, 3-ジクロロアントラキノン4. 2gを用いた他は同様にしてポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール繊維を得た。光暴露試験を行った結果を表1に示す。

#### 【0043】実施例12

実施例8においてポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールの代わりにポリパラフェニレンベンゾビスチアゾールを用いた他は同様にしてポリパラフェニレンベンゾビスチアゾール繊維を得た。この繊維の光暴露試験を行った結果を表1に示す。

#### 【0044】実施例13

実施例8においてポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールの代わりにポリメタフェニレンベンゾビスチアゾールを用いた他は同様にしてポリメタフェニレンベンゾビスチアゾール繊維を得た。この繊維の光暴露試験を行った結果を表1に示す。

#### 【0045】実施例14

実施例8においてポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールの代わりにポリ(2, 5-ベンゾオキサゾール)を用いた他は同様にしてポリ(2, 5-ベンゾオキサゾール)繊維を得た。この繊維の光暴露試験を行った結果を表1に示す。

#### 【0046】実施例15

実施例8においてポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールの代わりにポリ(2, 6-ベンゾチアゾール)を用いた他は同様にしてポリ(2, 6-ベンゾチアゾール)繊維を得た。この繊維の光暴露試験を行った結果を表1に示す。

#### 【0047】比較例1

30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が25dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール12重量%と五酸化リン含有率88%のポリ燐酸から成る紡糸ドープを前述の方法により紡糸した。この糸を水で洗浄後、200℃で1分間乾燥した。このようにして得られた糸の光暴露試験を行った結果を表1に示す。

#### 【0048】

#### 【表1】



	引っ張り強度保持率 (%)
実施例1	35
実施例2	54
実施例3	52
実施例4	30
実施例5	54
実施例6	55
実施例7	45
実施例8	54
実施例9	52
実施例10	50
実施例11	45
実施例12	61
実施例13	54
実施例14	51
実施例15	52
比較例1	4

## 【0049】実施例16

30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が25 dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール12重量%と五酸化リン含有率88%のポリ燐酸から成るドーパを、ポリベンザゾールのリン酸溶液（ポリマードーパ）を調製後、ヒートプレス機で200℃、150 kg/cm<sup>2</sup>の条件下でテフロン（登録商標）シートに挟んだ状態でプレスした。その後、シートを残留リン酸濃度が5000 ppm以下になるまで水洗して、フィルムを得た。得られたフィルムを1-アミノアントラキノン3 gをメタノール30 mL中で水素化ホウ素ナトリウム2.1 gを用いて50℃で攪拌して還元して得られた浴中に1分間浸し、希酢酸および水で洗浄後、200℃で1分間乾燥した。このようにして得られたフィルムの光暴露試験を行った結果を表2に示す。

## 【0050】実施例17

実施例16において1-アミノアントラキノンの代わりに1, 4-ジアミノアントラキノン3.2 gを用いた他は実施例16と同様にして、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールのフィルムを得た。このフィルムの光暴露試験を行った結果を表2に示す。

## 【0051】実施例18

実施例16において1-アミノアントラキノンの代わりに1, 4-ジアミノ-2, 3-ジフェニルオキシアントラキノン5.7 gを用いた他は実施例16と同様にして、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールのフィルムを得た。このフィルムの光暴露試験を行った結果を表2に示す。

## 【0052】実施例19

実施例16において1-アミノアントラキノンの代わりに1-アミノ-2-フェニルオキシ-4-ヒドロキシアントラキノン4.4 gを用いた他は実施例16と同様に

して、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールのフィルムを得た。このフィルムの光暴露試験を行った結果を表2に示す。

## 【0053】実施例20

実施例16においてポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールの代わりにポリパラフェニレンベンゾビスチアゾールを用いた他は実施例16と同様にして、ポリパラフェニレンベンゾビスチアゾールのフィルムを得た。このフィルムの光暴露試験を行った結果を表2に示す。

## 【0054】実施例21

ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール12重量%と五酸化リン含有率88%のポリ燐酸から成るドーパを前述の方法によりフィルム状にした。このフィルム状物質を1-アミノアントラキノン3 gを5%水酸化ナトリウム水溶液30 mLを用いて50℃で攪拌し還元して得られた浴中に1分間浸し、希酢酸および水で洗浄後、200℃で1分間乾燥した。このようにして得られたフィルムの光暴露試験を行った結果を表2に示す。

## 【0055】実施例22

実施例21において1-アミノアントラキノンの代わりに1, 4-ジアミノ-2, 3-ジフェニルオキシアントラキノン5.7 gを用いた他は同様にしてポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールのフィルムを得た。このフィルムの光暴露試験を行った結果を表2に示す。

## 【0056】実施例23

実施例21において1-アミノアントラキノンの代わりに1-アミノ-2-フェニルオキシ-4-ヒドロキシアントラキノン4.4 gを用いた他は同様にしてポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールのフィルムを得た。このフィルムの光暴露試験を行った結果を表2に示す。

## 【0057】実施例24

実施例21において1-アミノアントラキノンの代わりに1, 4-ビス（メチルアミノ）アントラキノン3.6 gを用いた他は同様にしてポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールのフィルムを得た。このフィルムの光暴露試験を行った結果を表2に示す。

## 【0058】実施例25

実施例21において1-アミノアントラキノンの代わりに1, 4-ビス（p-トルイジノ）アントラキノンを用いたほかは同様にしてポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールのフィルムを得た。このフィルムの光暴露試験を行った結果を表2に示す。

## 【0059】比較例2

30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が25 dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール12重量%と五酸化リン含有率88%のポリ燐酸から成るドーパを前述の方法によりフィルム状にした。水で洗浄後、200℃で1分間乾燥した。このようにして得られたフィルムの光暴露試験を行った結果を表2に示す。

【0060】

【表2】

	I R ratio
実施例16	0.49
実施例17	0.40
実施例18	0.39
実施例19	0.38
実施例20	0.35
実施例21	0.50
実施例22	0.40
実施例23	0.36
実施例24	0.42
実施例25	0.55
比較例2	0.67

【0061】表1、2より明らかなように、構造式〔1〕で表される化合物が付与されたポリベンザゾール繊維およびフィルムは、酸化が抑制されていることが判る。

【0062】

【発明の効果】以上かかる構成よりなる本発明組成物、繊維およびフィルムは、前記表1、2からも明らかなように、長時間太陽光に晒された後も酸化が少ないため、その利用分野を飛躍的に拡大することができ、産業界に寄与すること大である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

D 0 6 M 13/335

// D 0 6 M 101:16

識別記号

F I

D 0 6 M 13/335

テーム (参考)

F ターム (参考) 4F071 AA60 AC07 AE05 AF57 AG06  
 AG07 AH19 BB06 BB07 BB08  
 BC01  
 4J002 CM031 EN096 FD046 GK01  
 4J043 RA52 RA57 YB04 YB13 YB21  
 YB32 ZA14 ZB04 ZB51 ZB53  
 4L033 AA06 AB01 AC15 BA11 BA57  
 DA00 DA02  
 4L035 BB02 BB07 BB22 BB91 EE07  
 FF01 JJ21 MD06 MD07